

L20 ANSWER 13 OF 15 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
AN 1993:90847 HCAPLUS
DN 118:90847
ED Entered STN: 02 Mar 1993
TI Electrophotographic photoreceptor for laser diode oscillation, its
apparatus, and facsimile
IN Tanaka, Takakazu; Senoo, Akihiro; Kikuchi, Norihiro ...
PA Canon K. K., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM G03G005-06
ICS C09B067-50; G03G005-06; H04N001-29
CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
Reprographic Processes)
Section cross-reference(s): 78

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04253065	A2	19920908	JP 1991-26770	19910129

<--

PRAI JP 1991-26770 19910129

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 04253065	ICM	G03G005-06
	ICS	C09B067-50; G03G005-06; H04N001-29

GI Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue.

AB The photoreceptor contains cryst. oxytitanium phthalocyanine having
x-raydiffraction peak (Cu K.alpha.; 2.theta..+-0.2.degree.) 9.0, 14.2, 23.9,
and 27.1.degree. and .gtoreq.1 styryl compd. I [A1-4 = (substituted)

aryl;

R1-4 = H, alkyl]. The app. and the facsimile using the photoreceptor

are

claimed.

THIS PAGE BLANK (C'SPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-253065

(43) 公開日 平成4年(1992)9月8日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		
C 0 9 B 67/50		7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 1 3	8305-2H		
	3 7 2	8305-2H		
H 0 4 N 1/29		D 9186-5C		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平3-26770

(22) 出願日 平成3年(1991)1月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田中 孝和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 菊地 憲裕

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 介理士 狩野 有

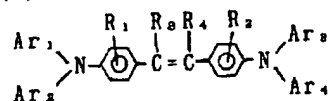
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにフアクシミリ

(57) 【要約】

【目的】 レーザダイオード発振波長域で十分な感度を有し、繰り返し使用時の電位が安定に維持される電子写真感光体を提供することである。

【構成】 Cu K α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のアキシチタニウムフタロシアニンを含む、かつ、下記一般式(1)で示すスチリル化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする電子写真感光体。

一般式(1)



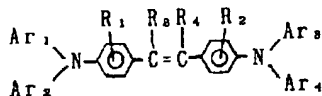
式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 は置換基を有してもよいアリール基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子またはアルキル基を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン含有し、かつ、下記一般式 (1) で示すスチリル化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式 (1)

化1



式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄は置換基を有してもよいアリール基を示しR₁、R₂、R₃およびR₄は水素原子またはアルキル基を示す。

【請求項2】 請求項1記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

【請求項3】 請求項1記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置およびリモート端末からの画像情報を受信する受信手段を有するファクシミリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体、該電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリに関し、詳しくは特定の電荷発生物質と特定の電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体としてはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。これらは熱安定性、耐湿性、耐久性などにおいて必ずしも満足し得るものではなく、特にセレンおよび硫化カドミウムは毒性のために製造上並びに取り扱い上に制約があった。

【0003】 一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する有機感光体は無機感光体の上記欠点を補うなど多くの利点を有し、近年注目を集めている。このような有機感光体としてはポリ-N-ビニルカルバゾールに代表される光導電性ポリマーおよびこれと2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンなどのルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は既に実用化されている。しかしこの電子写真感光体は感度および耐久性において必ずしも満足できるものではない。そして、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別個の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体が、従来の有機感光体の欠点とされていた感度や耐久性に著しい改善をもたらした。このような

機能分離型電子写真感光体は電荷発生物質、電荷輸送物質の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作成し得るという利点を有している。

【0004】 近年、電子写真感光体が複写機のみならず、電子写真技術を応用したノンインパクト型のプリンターへの使用が急速に増加してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としてはコスト、装置の大きさの点から半導体レーザーが用いられる。現在主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が 790 ± 20 nmと長波長のため、これらの長波長の光に十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。長波長側での感度は電荷発生材料の種類によって変わるものであり、多くの電荷発生材料が検討されている。代表的な電荷発生材料としてはフタロシアニン染料、アゾ染料、シアニン染料、アズレン染料、スクアリウム染料などがある。一方、長波長光に対して感度を有する電荷発生材料として、近年、アルミクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニンについての研究が多くなってきている。このうち多くのフタロシアニン化合物では多形の存在が知られており、例えば無金属フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 τ 型、 χ 型などがあり、銅フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 χ 型などが知られている。また、結晶形の違いが電子写真特性（感度、耐久時の電位安定性など）および塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも知られている。特に長波長の光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンに関しても上述の無金属フタロシアニンや銅フタロシアニンなど他のフタロシアニンと同様に多形が存在する。例えば特開昭59-49544号公報（USP4, 444, 861）、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報（USP4, 728, 592）、特開昭62-67094号公報（USP4, 664, 997）、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報および特開昭64-17066号公報に各々結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。しかしこれらのオキシチタニウムフタロシアニンは感度が十分でない、繰り返し使用時の電位安定性が悪い、帯電能が悪い、使用環境の変化による画像劣化が見られるなど実際の使用上問題となる点がいくつかあり、いまだ十分満足できるものがない。ところで、一般に電子写真感光体においては特定の電荷発生物質に対して有効な電荷輸送物質が他の電荷発生物質に対して有効であるとは限らず、また、逆にある特定の電荷輸送

物質に有効な電荷発生物質が他の電荷輸送物質に対して有効であるとは限らない。すなわち、電荷の受け渡しをするこれらの電荷発生物質と電荷輸送物質には必ず適当な組み合わせがある。不適当な組み合わせでは感度低下や残留電位の上昇を生じたり、繰り返し使用時の電位安定性の悪化や帯電能の低下などの多くの問題を生じる。従って電荷発生物質と電荷輸送物質との組み合わせは極めて重要であるが、一般的な法則は存在せず、特定の電荷発生物質に適合した電荷輸送物質の発見は容易なことではない。

【0005】

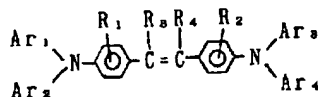
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はレーザーダイオード発振波長域で十分な高感度を有する電子写真感光体を提供すること、繰り返し使用時の電位が安定に維持され、かつ、使用環境（温度、湿度）によらず安定した電位特性と画像特性を示す電子写真感光体を提供すること、該電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリを提供することにある。

【0006】

【課題を解決する手段】本発明は、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンを含む、かつ、下記一般式(1)で示すスチリル化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式(1)

化2



式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄は置換基を有してもよいアリール基を示し、R₁、R₂、R₃およびR₄は水素原子またはアルキル基を示す。具体的にはアリール基としてはフェニル、ナフチル、ピリジルなどの基、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピルなどの基が挙げられる。置換基としてはメチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子フェニルなどのアリール基または水酸基などが挙げられる。

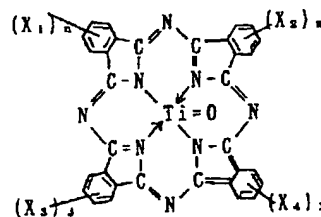
【0007】本発明においては、オキシチタニウムフタ

ロシアニンのX線回折パターンは、第1図、第2図および第3図に示すようにブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° の位置に強いピークを示す。上記ピークはピーク強度の強い上位4点を探ったものであり、主要なピークとなっている。第1図、第2図および第3図のX線回折図において特徴的なことは、上記4点のピークのうち、 27.1° のピークが一番強く、 9.0° のピークが二番目に強い。また、 17.9° の位置に上記4点より弱いピークさらに弱いピークが 13.3° の位置にある。また $10.5^\circ \sim 13.0^\circ$ 、 $14.8^\circ \sim 17.4^\circ$ および $18.2^\circ \sim 23.2^\circ$ の範囲には実質的にピークがない。

【0008】なお、本発明においてX線回折のピーク形状は製造時における条件の相違によって、また、測定条件などによって僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もあり得る。第1図の場合には 8.9° のピークの山は 9.4° 付近に、また、 14.2° のピークの山は 14.1° 付近に別のスプリットしたピークが見られる。

【0009】オキシチタニウムフタロシアニンの構造は下記式で表わされる。

化3



式中、X₁、X₂、X₃およびX₄はClまたはBrを示し、n、m、jおよびkは0~4の整数である。

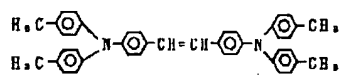
【0010】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置から構成される。

【0011】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置およびリモート端末からの画像情報を受信する受信手段を有するファクシミリから構成される。

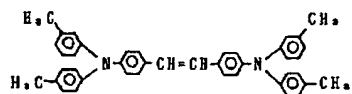
【0012】以下に本発明の一般式(1)で示す化合物の代表的な具体例を表1~6に挙げる。ただし、これらの化合物に限定されるものではない。

【0013】表1

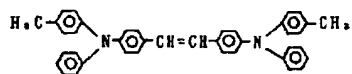
化合物例 1



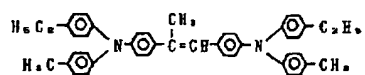
化合物例 2



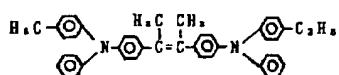
化合物例 3



化合物例 4



化合物例 5



化合物例 6

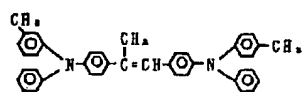
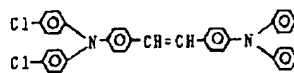
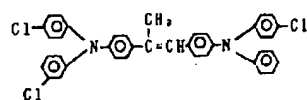


表 2

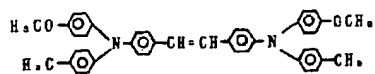
化合物例 7



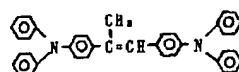
化合物例 8



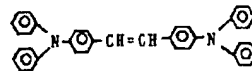
化合物例 9



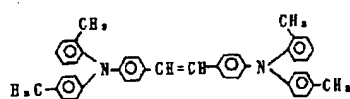
化合物例 10



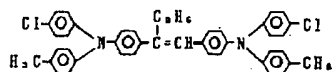
化合物例 11



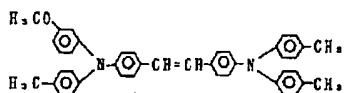
化合物例 12



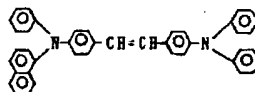
化合物例 13



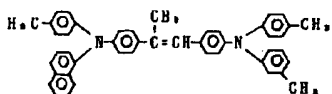
化合物例 14



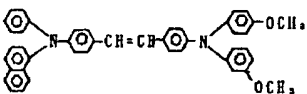
化合物例 15



化合物例 16



化合物例 17



化合物例 18

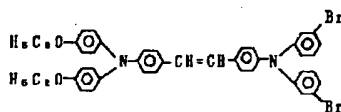
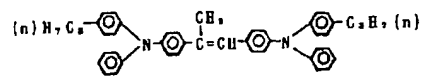
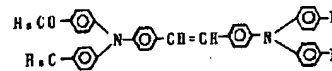
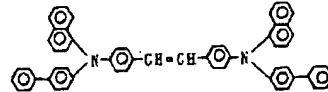
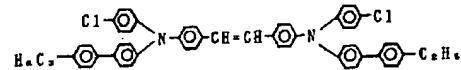
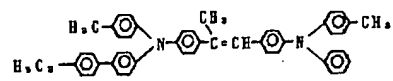
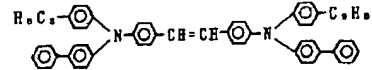
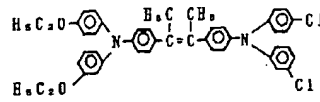
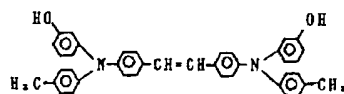


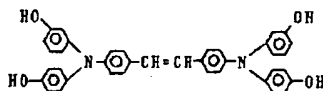
表 4



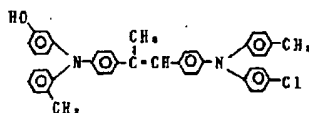
化合物例 26



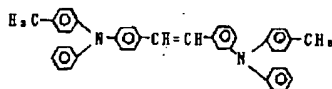
化合物例 27



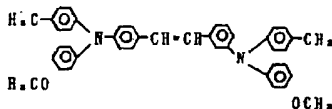
化合物例 28



化合物例 29



化合物例 30



化合物例 31

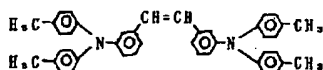
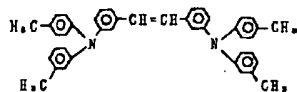


表6

化合物例 32



【0013】本発明における特定の結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンと特定のステリル化合物との組み合わせは、おそらくイオン化ポテンシャルの適合または電荷発生物質と電荷輸送物質の界面での立体的重なりが良いなどの理由で、電荷発生物質から電荷輸送物質への電荷の注入が良好に行われるため、感度が良好で、残留電位も小さく、繰り返し使用時の電位安定性にも優れているものと思われる。本発明において用いる結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンの製造法について例示的に説明すると、例えば四塩化チタンとオルトフタロジニトリルを α -クロロナフタレン中で反応させ、ジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。これを α -クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N

30 -メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどの溶剤で洗浄し、次いで、メタノール、エタノールなどの溶剤で洗浄した後、熱水により加水分解してオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得る。

【0014】こうして得られた結晶は種々の多形の混合物であることが多く、この混合物を処理しても本発明で用いる結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンを得るのは通常は難しい。そこで、本発明で用いるに適せしめるため、アシッドペースティング法により処理して非晶質のおキシチタニウムフタロシアニンに一旦変換しておく。得られた非晶質のおキシチタニウムフタロシアニンに室温、加熱あるいは煮沸下、好ましくは1時間以上のメタノール処理を施した後、減圧乾燥し、さらにn-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、sec-ブチルエーテル、n-アミルエーテル、n-ブチルメチルエーテル、n-ブチルエチルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテルなどのエーテル系溶剤またはテルピノレン、ピネンなどのモノテルペン系炭化水素溶剤や流動パラフィンなどの溶剤を分散媒として用いて5時間以上、好ましくは10時間以上40 50 のミリング処理を行うことによって本発明で用いる結

晶形のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。ここでメタノール処理とは、例えばメタノール中におけるオキシチタニウムフタロシアニンの懸濁攪拌処理をいう。ミリング処理とは、例えばガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボールなどの分散メディアとともにサンドミル、ボールミルなどのミリング装置を用いて行う処理をいう。

【0015】本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンと特定のスチリル化合物を用いた電子写真感光体について説明すると、まず、電子写真感光体の代表的な層構成は、単一層の感光層は、該層が電荷発生物質と電荷輸送物質を同一層中に含有しており、感光層は導電性支持体上に形成されている。積層型の感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが導電性支持体上に順次積層された構造をとり、この場合電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよい。

【0016】導電性支持体としては導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ステンレスなどの金属や合金、導電層を設けた金属、合金、プラスチック、紙などが用いられ、形状は円筒状またはフィルム状などがある。

【0017】導電性支持体と感光層の間にはバリヤー機能と接着機能を有する下引き層を形成することもできる。下引き層の材料としてはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、にかわ、ゼラチンなどが用いられる。材料を適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布される。膜厚は0.2〜3.0μmである。

【0018】単一層からなる感光層は、本発明に用いるオキシチタニウムフタロシアニン結晶の電荷発生物質と特定のスチリル化合物である電荷輸送物質を適当なバインダー樹脂溶液中に混合して塗布乾燥することにより形成される。積層構造からなる感光層は、電荷発生層は本発明に用いるオキシチタニウムフタロシアニン結晶の電荷発生物質を適当なバインダー樹脂溶液とともに分散し、塗布乾燥することにより形成し、この場合、バインダー樹脂はなくてもよい。バインダー樹脂としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリスルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン・アクリロニトリルコポリマーなどが主として用いられる。電荷輸送層は本発明に用いるスチリル化合物の電荷輸送物質とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布乾燥して形成される。バインダー樹脂としては前述のバインダー樹脂と同様のものを用いることができる。感光層の塗布方法としては浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティ

ング法などの方法が挙げられる。感光層が単一層の場合、膜厚は5〜40μm、好ましくは10〜30μmである。また、感光層が積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は0.01〜10μm、好ましくは0.05〜5μmであり、電荷輸送層の膜厚は5〜40μm、好ましくは10〜30μmである。さらに、これら感光層を外部の衝撃から保護するために感光層の表面に薄い保護層を設けてもよい。

【0019】本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生物質として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生物質と混合して用いることも可能である。

【0020】本発明の電子写真感光体はレーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンターなどのプリンターのみならず、通常の電子写真複写機、ファクシミリその他電子写真応用分野に広く適用することができる。

【0021】次に、本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリについて説明する。

【0022】次に、本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリについて説明する。第10図に本発明のドラム型感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成を示した。図において、1は像担持体としてのドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像は、次いで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材Pの面に順次転写されていく。像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段7により除電処理がされて繰り返して像形成に使用される。感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また、転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、感光体1とクリーニング手段6とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。このとき、上記の装置ユニットのほう

に帯電手段および/または現像手段を伴って構成してもよい。また、光像露光しは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、原稿を読み取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、発光ダイオードアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。

【0023】また、ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光しは受信データをプリントするための露光になる。第11図は、この場合の1例をブロック図で示したものである。コントローラ10は画像読取部9とプリンター18を制御する。コントローラ10の全体はCPU16により制御されている。画像読取部からの読取りデータは、送信回路12を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路11を通してプリンター18に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ17はプリンター18を制御している。13は電話である。回線14から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路11で復調された後、CPU16は画像情報の信号処理を行い順次画像メモリ15に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ16に格納されると、そのページの画像記憶を行う。CPU16は、メモリ15より1ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラ17に信号かされた1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ17は、CPU16からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンター18による記録中に、次のページの受信を行っている。以上のように、画像の受信と記録が行われる。

【0024】次に本発明で用いるオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造例を示す。

【0025】製造例1

α -クロロナフタレン100g中、 o -フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200℃にて3時間加熱攪拌した後、50℃まで冷却して析出した結晶を濾別、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次に、これを100℃に加熱したN,N-ジメチルホルムアミド100ミリリットルで攪拌下洗浄、次いで60℃のメタノール100ミリリットルで2回洗浄を繰り返す、濾別した。さらに、この得られたペーストを脱イオン水100ミリリットル中80℃で1時間攪拌、濾別して青色のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量4.3g

【0026】元素分析値 ($C_{22}H_8N_2TiO$)

C 計算値66.68%、実測値66.50%
H 計算値2.80%、実測値2.99%
N 計算値19.44%実測値19.42%
Cl 計算値0.00%、実測値0.47%

【0027】次にこの結晶を濃硫酸30ミリリットルに溶解し、20℃の脱イオン水300ミリリットル中に攪拌下で滴下して再析出させて濾過し十分に水洗した後、非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。こうして得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gをメタノール100ミリリットル中室温（22℃）下、8時間懸濁攪拌処理し、濾別、減圧乾燥して低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにn-ブチルエーテル40ミリリットルを加え、1mmφのガラスビーズとともにミリング処理を室温（22℃）下20時間行なった。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明で用いる結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g

【0028】得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第1図に示す。またKBrペレットを調製し、この結晶の赤外吸収スペクトルを測定した結果を第7図に示す。またこの結晶をn-ブチルエーテル中に分散した分散液で測定した紫外吸収スペクトルの結果を第8図に示す。

【0029】製造例2

製造例1と同様の方法で得られたメタノール処理したオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにピネン50ミリリットルを加え、1mmφのガラスビーズとともにミリング処理を室温（22℃）下20時間行なった。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明で用いる結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g

【0030】得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第2図に示す。

【0031】製造例3

製造例1と同様の方法で得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gにメタノール100ミリリットルを加え、懸濁攪拌下、30時間煮沸処理した後、濾過、減圧乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量3.6g 次に、このオキシチタニウムフタロシアニンを2.0gにエチレングリコール-n-ブチルエーテル60ミリリットルを加え、1mmφのガラスビーズとともにミリング処理を室温（22℃）下15時間行なった。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明で用いる結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g

【0032】得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第3図に示す。

【0033】比較製造例1

特開昭61-239248号公報（USP4, 728, 592）に開示されている製造例に従って、いわゆる α 型と呼ばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシア

ニンを得た。このX線回折図を第4図に示す。

【0034】比較製造例2

特開昭62-67094号公報(USP4, 6649972)に開示されている製造例に従って、いわゆるA型と呼ばれている結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンを得た。このX線回折図を第5図に示す。

【0035】比較製造例3

特開昭64-17066号公報に開示されている製造例に従って、特開昭64-17066号公報に開示のものと同じ結晶形を持つおキシチタニウムフタロシアニンを得た。このX線回折図を第6図に示す。なお、X線回折の測定はCuK α 線を用いて次の条件により行った。

使用測定機：理学電器(株)製X線回折装置RAD-Aシステム

X線管球：Cu、管電圧：50KV、管電流：40mA、スキヤン方法：2 θ / θ スキヤン、スキヤン速度：2deg./min.、サンプリング間隔：0.020deg.、スタート角度(2 θ)：3deg.、ストップ角度(2 θ)：40deg.、ダイバージェンススリット：0.5deg.、スキヤツタリングスリット：0.5deg.、レシービングスリット：0.3mm、湾曲モノクロメーター使用

【0036】

【実施例】実施例1

アルミ板上に0.3 μ mの塩化ビニル-無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体よりなる下引き層を形成した。次に、前記製造例1で得られた結晶形のおキシチタニウムフタロシアニン2.5部(重量部、以下同様)とポリビニルブチラル2部をシクロヘキサノン100部に添加しサンドミルで2.5時間分散し、これに95部のメチルエチルケトンを加えて希釈し、この分散液を下引き層上に乾燥後の膜厚が0.3 μ mの電荷発生層を形成した。次いで化合物例1のスチリル化合物5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート(粘度平均分子量3万4千)6.5部をクロロベンゼン6部に溶解し、これを電荷発生層の上に乾燥後の膜厚が20 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布して電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成し、これを感光体1とする。

【0037】比較例1

比較製造例1で得られた α 型おキシチタニウムフタロシアニンをういた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、これを比較感光体1とする。

【0038】比較例2

比較製造例2で得られたA型おキシチタニウムフタロシアニンをういた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、これを比較感光体2とする。

【0039】比較例3

比較製造例3で得られた特開昭64-17066号公報開示と同じ結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンをういた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成

し、これを比較感光体3とする。

【0040】感光体1、比較感光体1、2および3の各電子写真感光体をレーザービームプリンター(商品名LBP-SX、キヤノン(株)製)の改造機のシリンダーに貼り付けて、暗部電位が-700Vになるように帯電設定し、これに波長802nmのレーザー光を照射して-700Vの電位を-100Vまで下げるのに必要な光量を測定し感度とした。さらに20 μ J/cm²の光量を照射した場合の電位を残留電位V_rとして測定した。

実施例1

感度：0.27 μ J/cm²、V_r：-15V

比較例1

感度：0.87 μ J/cm²、V_r：-39V

比較例2

感度：0.82 μ J/cm²、V_r：-44V

比較例3

感度：0.69 μ J/cm²、V_r：-35V

【0041】また、電荷発生物質として製造例2および製造例3で得られた結晶形のおキシチタニウムフタロシアニンをそれぞれ用いて他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、これを感光体2および感光体3とし、実施例1と同様にして感度測定を行ったところ、感光体1と同様の高感度特性が得られた。

【0042】次に、感光体1、比較感光体1、2および3について、湿度10%、気温5℃、湿度50%、気温18℃、湿度80%、気温35℃のそれぞれの環境において、各感光体を暗部電位-700V、明部電位-100Vに設定した状態で連続3千枚の通紙耐久試験を行って耐久後の暗部電位、明部電位の測定および画像の評価を行った。感光体1はいずれの環境でも耐久後においても初期と同等の良好な画像が得られたが、比較感光体1、2および3はいずれの環境でも白地部分に地力ブリを起こしており、特に湿度80%、気温35℃においては著しく、これは比較感光体3において顕著であった。また、比較感光体1、2および3については地力ブリを除くために濃度調節レバーにより調節したところ、黒地部分の濃度が不十分となった。

【0043】第9図に感光体1について分光感度の最大値を100とした場合の分光感度の分布を示す。このように、本発明の電子写真感光体は770~810nm付近の長波長領域において安定したこう感度特性を発現するものである。

【0044】実施例2~10

製造例1で得たおキシチタニウムフタロシアニン結晶と化合物例の数種を組み合わせ、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、感光体2~10とする。各感光体を実施例1と同様にレーザービームプリンター(商品名LBP-SX、キヤノン(株)製)の改造機のシリンダーに貼り付けて、暗部電位が-700Vになるように帯電設定し、これに波長802nmのレーザー光

を照射して-700Vの電位を-100Vまで下げるのに必要な光量 $E_{\Delta_{000}}$ を測定した。さらに $20\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の光量を照射した場合の電位 V_i を測定した。また、各感光体を暗部電位-700V、明部電位-100Vに設定し直した状態で連続5千枚の通紙耐久試験を行って初期と5千枚耐久後の暗部電位と明部電位の変動量 ΔV_b および ΔV_i を測定した。

実施例2 [感光体2、化合物例2] $E_{\Delta_{000}}: 0.29\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -10\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +7\text{V}$ 、 $V_i: -21\text{V}$

実施例3 [感光体3、化合物例3] $E_{\Delta_{000}}: 0.31\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -10\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +5\text{V}$ 、 $V_i: -20\text{V}$

実施例4 [感光体4、化合物例5] $E_{\Delta_{000}}: 0.34\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -15\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +8\text{V}$ 、 $V_i: -23\text{V}$

実施例5 [感光体5、化合物例9] $E_{\Delta_{000}}: 0.38\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -12\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +12\text{V}$ 、 $V_i: -25\text{V}$

実施例6 [感光体6、化合物例11] $E_{\Delta_{000}}: 0.32\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -15\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +10\text{V}$ 、 $V_i: -20\text{V}$

実施例7 [感光体7、化合物例16] $E_{\Delta_{000}}: 0.41\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -10\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +12\text{V}$ 、 $V_i: -30\text{V}$

実施例8 [感光体8、化合物例18] $E_{\Delta_{000}}: 0.45\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -12\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +15\text{V}$ 、 $V_i: -35\text{V}$

実施例9 [感光体9、化合物例30] $E_{\Delta_{000}}: 0.38\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -15\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +10\text{V}$ 、 $V_i: -25\text{V}$

実施例10 [感光体10、化合物例32] $E_{\Delta_{000}}: 0.39\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -12\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +12\text{V}$ 、 $V_i: -27\text{V}$

[0045] 比較例4~21

比較製造例1~3で製造したオキシチタニウムフタロシアニンと実施例2~10で用いたスチリル化合物を組み合わせて用いた他は実施例2~10のそれぞれと同様に電子写真感光体を作成し、同様に評価した。

比較例4 [比較感光体4、比較製造例1、化合物例2] $E_{\Delta_{000}}: 0.89\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -40\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +35\text{V}$ 、 $V_i: -65\text{V}$

比較例5 [比較感光体5、比較製造例2、化合物例2] $E_{\Delta_{000}}: 0.81\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -42\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +40\text{V}$ 、 $V_i: -72\text{V}$

比較例6 [比較感光体6、比較製造例3、化合物例2] $E_{\Delta_{000}}: 0.69\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -45\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +38\text{V}$ 、 $V_i: -77\text{V}$

比較例7 [比較感光体7、比較製造例1、化合物例5] $E_{\Delta_{000}}: 0.92\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -43\text{V}$ 、

$\Delta V_i: +42\text{V}$ 、 $V_i: -84\text{V}$

比較例8 [比較感光体8、比較製造例2、化合物例5] $E_{\Delta_{000}}: 0.87\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -46\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +38\text{V}$ 、 $V_i: -86\text{V}$

比較例9 [比較感光体9、比較製造例3、化合物例5] $E_{\Delta_{000}}: 0.74\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -42\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +40\text{V}$ 、 $V_i: -83\text{V}$

比較例10 [比較感光体10、比較製造例1、化合物例9] $E_{\Delta_{000}}: 0.90\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -52\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +40\text{V}$ 、 $V_i: -90\text{V}$

比較例11 [比較感光体11、比較製造例2、化合物例9] $E_{\Delta_{000}}: 0.88\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -55\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +40\text{V}$ 、 $V_i: -87\text{V}$

比較例12 [比較感光体12、比較製造例3、化合物例9] $E_{\Delta_{000}}: 0.72\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -50\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +45\text{V}$ 、 $V_i: -81\text{V}$

比較例13 [比較感光体13、比較製造例1、化合物例11] $E_{\Delta_{000}}: 0.94\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -45\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +52\text{V}$ 、 $V_i: -72\text{V}$

比較例14 [比較感光体14、比較製造例2、化合物例11] $E_{\Delta_{000}}: 0.91\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -40\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +50\text{V}$ 、 $V_i: -75\text{V}$

比較例15 [比較感光体15、比較製造例3、化合物例11] $E_{\Delta_{000}}: 0.79\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -42\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +45\text{V}$ 、 $V_i: -78\text{V}$

比較例16 [比較感光体16、比較製造例1、化合物例18] $E_{\Delta_{000}}: 0.95\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -38\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +35\text{V}$ 、 $V_i: -85\text{V}$

比較例17 [比較感光体17、比較製造例2、化合物例18] $E_{\Delta_{000}}: 0.87\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -40\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +37\text{V}$ 、 $V_i: -91\text{V}$

比較例18 [比較感光体18、比較製造例3、化合物例18] $E_{\Delta_{000}}: 0.80\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -41\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +37\text{V}$ 、 $V_i: -86\text{V}$

比較例19 [比較感光体19、比較製造例1、化合物例30] $E_{\Delta_{000}}: 0.98\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -45\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +40\text{V}$ 、 $V_i: -80\text{V}$

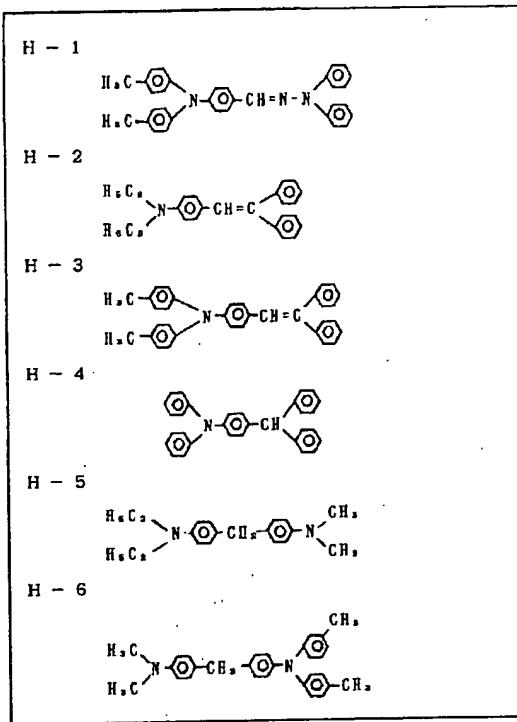
比較例20 [比較感光体20、比較製造例2、化合物例30] $E_{\Delta_{000}}: 0.89\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -50\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +45\text{V}$ 、 $V_i: -85\text{V}$

比較例21 [比較感光体21、比較製造例3、化合物例30] $E_{\Delta_{000}}: 0.79\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $\Delta V_b: -44\text{V}$ 、 $\Delta V_i: +38\text{V}$ 、 $V_i: -85\text{V}$

[0046] 比較例22~27

実施例2においてスチリル化合物に代えて表7に示す化合物H-1、H-2、H-3、H-4、H-5、H-6を電荷輸送材料として用いた他は、実施例2と同様に電子写真感光体を作成し、同様に評価した。

表7



比較例 2 2 [比較感光体 2 2、電荷輸送物質 H-1] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 0.62 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 ΔV_0 : -38 V、 ΔV_1 : +40 V、 V_f : -70 V

比較例 2 3 [比較感光体 2 3、電荷輸送物質 H-2] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 測定できず、 ΔV_0 : -、 ΔV_1 : -、 V_f : -

比較例 2 4 [比較感光体 2 4、電荷輸送物質 H-3] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 0.53 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 ΔV_0 : -39 V、 ΔV_1 : +69 V、 V_f : -76 V

比較例 2 5 [比較感光体 2 5、電荷輸送物質 H-4] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 0.65 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 ΔV_0 : -42 V、 ΔV_1 : +45 V、 V_f : -72 V

比較例 2 6 [比較感光体 2 6、電荷輸送物質 H-5] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 測定できず、 ΔV_0 : -、 ΔV_1 : -、 V_f : -

比較例 2 7 [比較感光体 2 7、電荷輸送物質 H-6] E
 $\Delta\epsilon_{00}$: 測定できず、 ΔV_0 : -、 ΔV_1 : -、 V_f : -

以上の結果から本発明の電子写真感光体は感度、残留電位および繰り返し特性において極めて優れていることが分かる。

[0047] 実施例 11

厚さ 50 μm のアルミニウムシート基体上に実施例 1 と同様の下引き層をバーコートにより形成し、さらにこの上に実施例 1 と同様の電荷輸送層を 20 μm 厚に形成し

た。次に、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート 5 部をシクロヘキサノン 6 8 部に溶解し、この溶液に製造例 1 で得られた X 線回折パターンを示すオキシチタニウムフタロシアニン 3 部を混合し、サンドミルで 1 時間分散を行った後、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート 5 部と実施例 1 で用いた電荷輸送物質 10 部を溶解し、さらにテトラヒドロフラン 40 部、ジクロロメタン 40 部を加えて希釈して分散塗料を調製した。この塗料をスプレーコーティング法で電荷輸送層上に塗布、乾燥して 6 μm 厚の電荷発生層を形成し、電子写真感光体を作成、これを感光体 11 とする。

[0048] 比較例 2 8

電荷発生物質として比較製造例 1 で製造した α 型オキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は実施例 11 と同様に電子写真感光体を作成し、これを比較感光体 2 8 とする。

[0049] 比較例 2 9

電荷発生物質として比較製造例 2 で製造した A 型オキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は実施例 11 と同様に電子写真感光体を作成し、これを比較感光体 2 9 とする。

[0050] 比較例 3 0

電荷発生物質として比較製造例 3 で製造した特開昭 6 4 - 1 7 0 6 6 号公報開示と同じ結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は実施例 11 と同様に

電子写真感光体を作成し、これを比較感光体30とする。

【0051】感光体11、比較感光体28、29および30の各感光体を静電試験装置（EPA-8100、川口電機（株）製）を用いて評価した。評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が+700Vとなるように設定し、次にモノクロメーターにより分離した802nmの単色光により露光して表面電位が+200Vまで下がる時の光量を測定した。結果を示す。

感光体11 感度： $0.48 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

比較感光体28 感度： $1.07 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

比較感光体29 感度： $1.00 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

比較感光体30 感度： $0.94 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

【0052】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は特定の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質とし、特定のスチリル化合物を電荷輸送物質とする感光層を有することにより（1）レーザーダイオード発振波長で高感度を有し、（2）電子写真プロセスにおいて安定した画像特性を示し、（3）電位安定性に優れるという顕著な効果を奏する。また、該電子写真感光体を備えた電子写真装置並びにファクシミリにおいても同様な効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図2】製造例2で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

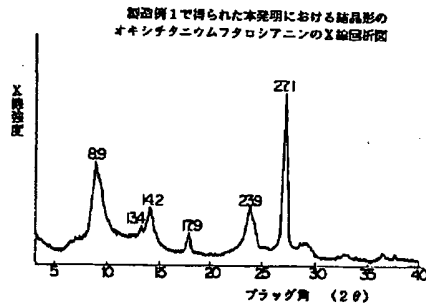
【図3】製造例3で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図4】比較製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

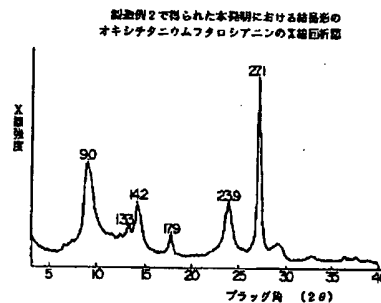
【図5】比較製造例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図6】比較製造例3で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図1】



【図2】



10 【図11】本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置をプリンターとして使用したファクシミリのブロック図である。

【符号の説明】

1 像担持体としてのドラム型感光体（本発明の電子写真感光体）

1a 軸

2 コロナ帯電装置

3 露光部

4 現像手段

5 転写手段

6 クリーニング手段

7 前露光手段

8 像定着手段

L 光像露光

P 像転写を受けた転写材

9 画像読取部

10 コントローラー

11 受信回路

12 送信回路

30 電話

13 回線

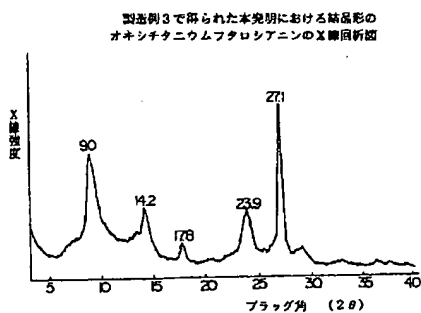
14 画像メモリ

15 CPU

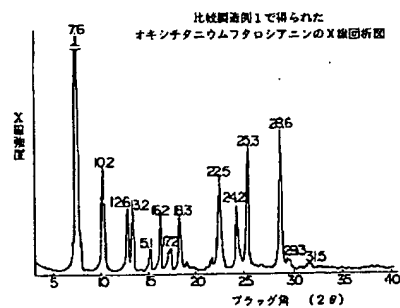
16 プリンタコントローラ

17 プリンター

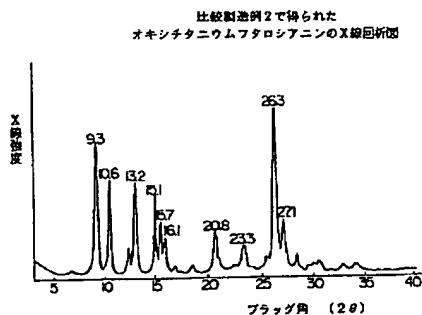
【図3】



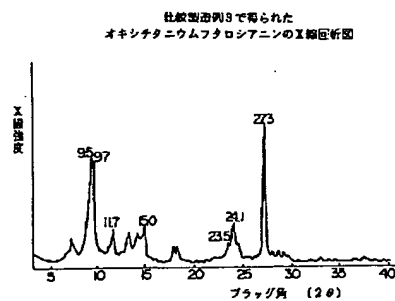
【図4】



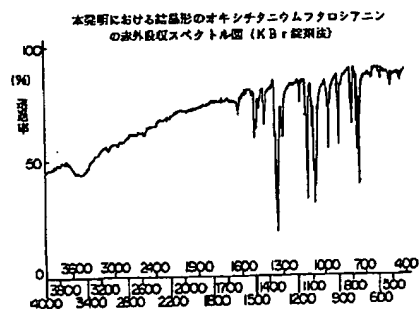
【図5】



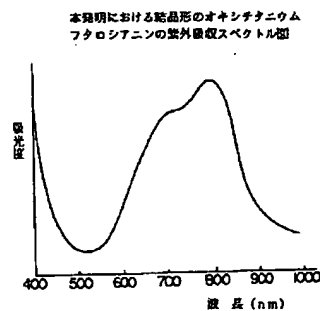
【図6】



【図7】

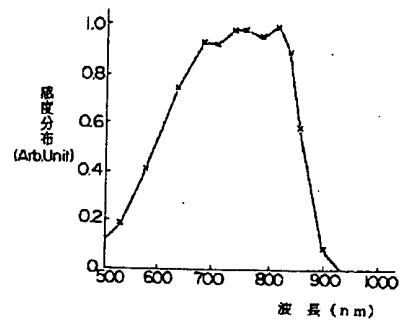


【図8】

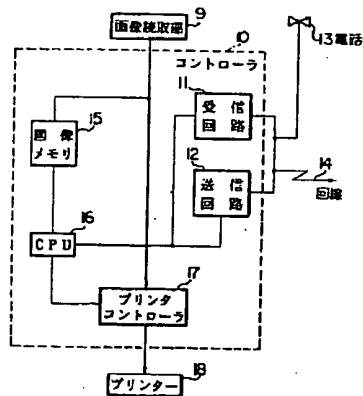


【図9】

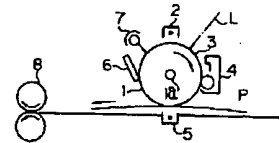
実施例1の電子写真感光体の分光感度を表した図



【図11】

電子写真装置をプリンターとして使用した
ファクシミリブロック図

【図10】

本発明の電子写真感光体を用いた一般的な
転写式電子写真装置の概略構成

- 1: ドラム型感光体
- 1a: 軸
- 2: コロナ帯電装置
- 3: 露光部
- 4: 現像手段
- 5: 転写手段
- 6: クリーニング手段
- 7: 逆露光手段
- 8: 固定露手段
- L: 光線露光
- P: 像転写を受けた転写材